

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10120691
 PUBLICATION DATE : 12-05-98

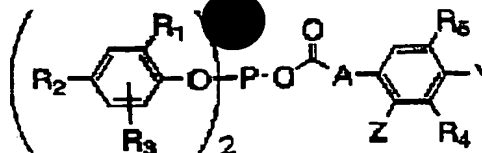
APPLICATION DATE : 11-06-97
 APPLICATION NUMBER : 09153495

APPLICANT : SUMITOMO CHEM CO LTD;

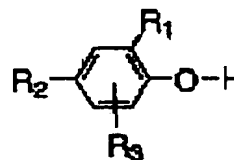
INVENTOR : FUKUDA KANAKO;

INT.CL. : C07F 9/145 C08K 5/526 C08L 23/00
 C08L101/00 C09K 15/32

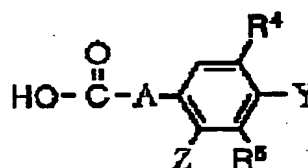
TITLE : PHOSPHOROUS ESTERS, THEIR
 PRODUCTION AND USE THEREOF



I



II



III

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To produce the subject new compounds, comprising specific phosphorous esters prepared by reacting phenols with a phosphorus trihalide and carboxylic acids, excellent in bleeding resistance and useful as a preventing agent, etc., for thermal and oxidation deteriorations of an organic material.

SOLUTION: The new phosphorous esters are represented by formula I [R¹, R², R⁴ and R⁵ are each H, a 1-8C alkyl, a 5-8C cycloalkyl, a 6-12C alkylcycloalkyl, a 7-12C aralkyl or phenyl; R³ is H or a 1-8C alkyl; A is simply a bond or a 1-8C alkylene; either one of Y and Z is OH, a 1-8C alkoxy or a 7-12C aralkyloxy and the other is H or a 1-8C alkyl] and are useful as a heat or oxidation preventing agent, etc., of an organic material such as a thermoplastic resin, a natural or a synthetic rubber, a mineral oil, a lubricating oil, an adhesive or a coating material. The compounds are obtained by reacting phenols represented by formula II with a phosphorus trihalide and carboxylic acids represented by formula III.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-120691

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月12日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 7 F 9/145

C 0 7 F 9/145

C 0 8 K 5/526

C 0 8 K 5/526

C 0 8 L 23/00

C 0 8 L 23/00

101/00

101/00

C 0 9 K 15/32

C 0 9 K 15/32

C

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号

特願平9-153495

(22) 出願日

平成9年(1997) 6月11日

(31) 優先権主張番号

特願平8-230556

(32) 優先日

平8(1996) 8月30日

(33) 優先権主張国

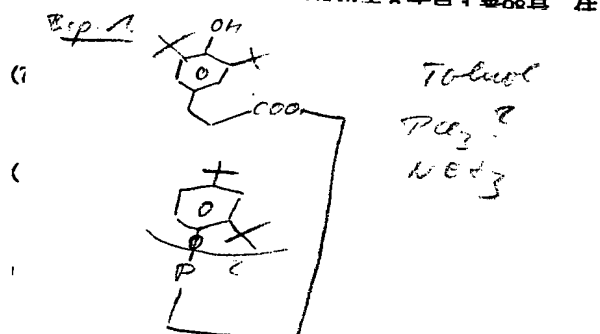
日本 (J P)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 乾 直樹

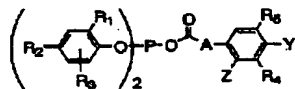


(54) 【発明の名称】 亜リン酸エステル類、その製法及びその、

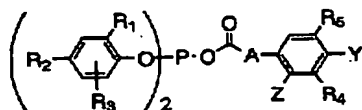
(57) 【要約】

【課題】 有機材料の劣化防止剤等として有用な亜リン酸エステル類を提供する。

【解決手段】 次式 (I) で示される亜リン酸エステル類。



【特許請求の範囲】

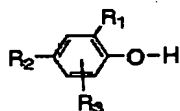


【請求項1】一般式(I)

(I)

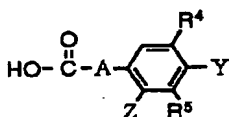
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1～8のアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数6～12のアルキルシクロアルキル基、炭素数7～12のアラルキル基又はフェニル基を表し、 R^3 は水素原子又は炭素原子数1～8のアルキル基を表す。Aは単なる結合又は炭素数1～8のアルキレン基を表す。Y、Zは、いずれか一方がヒドロキシル基、炭素数1～8のアルコキシ基又は炭素数7～12のアラルキルオキシ基を表し、もう一方が水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を表す。)で示される亜リン酸エステル類。

【請求項2】一般式(II)



(II)

(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は請求項1と同じ意味を表す。)で示されるフェノール類と三ハロゲン化リンと一般式(III)



(III)

(式中、 R^4 、 R^5 、A、Y及びZは請求項1と同じ意味を表す。)で示されるカルボン酸類を、反応させることを特徴とする請求項1記載の亜リン酸エステル類の製法。

【請求項3】請求項1記載の亜リン酸エステル類を有効成分とする有機材料用安定剤。

【請求項4】有機材料用が熱可塑性樹脂である請求項3記載の安定剤。

【請求項5】熱可塑性樹脂がポリオレフィンである請求項4記載の安定剤。

【請求項6】有機材料に請求項1記載の亜リン酸エステル類を含有せしめることを特徴とする有機材料の安定化方法。

【請求項7】有機材料用が熱可塑性樹脂である請求項6記載の安定化方法。

【請求項8】熱可塑性樹脂がポリオレフィンである請求項7記載の安定化方法。

【請求項9】有機材料に請求項1記載の亜リン酸エステル類を含有させてなる安定化有機材料組成物。

【請求項10】有機材料用が熱可塑性樹脂である請求項9記載の組成物。

【請求項11】熱可塑性樹脂がポリオレフィンである請求項10記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な亜リン酸エステル類、その製造方法及びその有機材料用安定剤としての用途に関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、天然または合成ゴム、鉱油、潤滑油、接着剤、塗料などの有機材料は、製造時、加工時さらには使用時に、熱や酸素などの作用により劣化し、分子切断や分子架橋といった現象に起因する有機材料の強度物性の低下、流れ性の変化、着色、表面物性の低下等を伴い、商品価値が著しく損なわれることが知られている。このような熱および酸化劣化といった問題を解決する目的で、従来から各種のフェノール系酸化防止剤やリン系酸化防止剤などを含有せしめることにより、有機材料を安定化することが知られている。

【0003】例えば、リン系酸化防止剤としてトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト等が用いられている。しかしながら、これら公知のリン系酸化防止剤では、熱劣化や酸化劣化に対する安定化効果が不十分であるという問題があった。

【0004】一方、かかるリン系酸化防止剤の問題点を解決するものとして、例えば2,10-ジメチル-4,8-ジ-tert-ブチル-6-{2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]エトキシ}-12H-ジベンゾ[d,g][1,3,2]ジオキサホスホシン等のビスフェノール類由来の環状ホスファイトが提案されている(特開平5-86084号公報)。

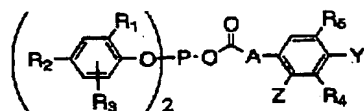
【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、リン系化合物についてこれを種々製造し、鋭意検討を重ねた結果、ビスフェノール類の代わりにフェノール類を用いた非環状ホスファイトが、耐ブリード性に著しく優れるのみならずビスフェノール類を用いた環状ホスファイトと同等もしくはそれ以上の優れた安定効果を示すことを見出し、本発明を完成した。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、一般式(I)

【0007】



(I)

【0008】(式中、 R^1 、 R^2 、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1～8のアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数6～12のアルキルシクロアルキル基、炭素数7～12のアラルキル基又はフェニル基を表し、 R^3 は水素原子又は炭素原子数1～8のアルキル基を表す。Aは単なる結合又は炭素数1～8のアルキレン基を表す。Y、Zは、いずれか一方がヒドロキシル基、炭素数1～8のアルコキシ基又は炭素数7～12のアラルキルオキシ基を表し、もう一方が水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を表す。)で示される実用的に優れた亜リン酸エステル類、その製法及びその用途を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の式(I)で示される亜リン酸エステル類において、置換基 R^1 、 R^2 、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1～8のアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数6～12のアルキルシクロアルキル基、炭素数7～12のアラルキル基又はフェニル基を表す。ここで、炭素原子数1～8のアルキル基の代表例としては、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*tert*-ペンチル、*i*-オクチル、*tert*-オクチル、2-エチルヘキシル等が挙げられる。また炭素数5～8のシクロアルキル基の代表例としては、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル等が、炭素数6～12のアルキルシクロアルキル基の代表例としては、例えば1-メチルシクロペンチル、1-メチルシクロヘキシル、1-メチル-4-*i*-プロピルシクロヘキシル等が挙げられる。炭素数7～12のアラルキル基の代表例としては、例えばベンジル、 α -メチルベンジル、 α 、 α -ジメチルベンジル等が挙げられる。

【0010】なかでも、 R^1 は*tert*-ブチル、*tert*-ペンチル、*tert*-オクチル等の*tert*-アルキル基であることが好ましい。 R^2 は、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*tert*-ペンチル等の炭素数1～5のアルキル基であることが好ましく、とりわけ*tert*-ブチルであることが好ましい。また R^4 及び R^5 は、好ましくは上記と同様の炭素数1～5のアルキル基、*tert*-アルキル基であるが、さらに好ましくは、 R^4 、 R^5 の一方が*tert*-アルキル基、特に*tert*-ブチル基であり、もう一方が炭素数1～5のアルキル基、特にメチル基又は*tert*-ブチル基である。

【0011】置換基 R^3 は、水素原子又は炭素原子数1～8のアルキル基を表すが、炭素原子数1～8のアルキル基としては、例えば前記と同様のアルキル基が挙げら

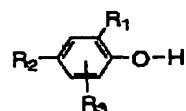
れる。好ましくは水素原子又は炭素原子数1～5のアルキル基であり、とりわけ水素原子又はメチル基であることが好ましい。

【0012】また置換基Aは、単なる結合又は炭素数1～8のアルキレン基を表すが、アルキレン基の代表例としては、例えばメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、オクタメチレン、2,2-ジメチル-1,3-プロピレン等が挙げられる。

【0013】Y、Zは、いずれか一方がヒドロキシル基、炭素数1～8のアルコキシ基又は炭素数7～12のアラルキルオキシ基を表し、もう一方が水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を表す。Zがヒドロキシル基、炭素数1～8のアルコキシ基又は炭素数7～12のアラルキルオキシ基であることが好ましい。ここで、炭素数1～8のアルキル基としては、例えば前記と同様のアルキル基が挙げられ、炭素数1～8のアルコキシ基としては、例えばアルキル部分が前記の炭素数1～8のアルキルと同様のアルキルであるアルコキシ基が挙げられる又炭素数7～12のアラルキルオキシ基としては、例えばアラルキル部分が前記炭素数7～12のアラルキルと同様のアラルキルであるアラルキルオキシ基が挙げられる。

【0014】前記式(I)で示される亜リン酸エステル類は、例えば、一般式(II)

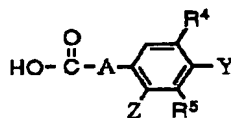
【0015】



(II)

【0016】(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は前記と同じ意味を有する。)で示されるフェノール類と三ハロゲン化リンと一般式(III)

【0017】



(III)

【0018】(式中、 R^4 、 R^5 、A、Y及びZは前記と同じ意味を有する。)で示されるカルボン酸類とを反応させることにより製造することができる。

【0019】ここで用いられる三ハロゲン化リンとしては、例えば、三塩化リン、三臭化リン等が挙げられる。とりわけ三塩化リンが好ましく用いられる。

【0020】反応させるにあたっては、例えばアミン類、ピリジン類、ピロリジン類、アミド類等の脱ハロゲン化水素剤、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物を共存させることにより、反応を促進させるこ

ともできる。ここで、アミン類としては、一級アミン、二級アミン、三級アミンいずれでも良く、例えば α -ブチルアミン、 α -ペンチルアミン、 α -ヘキシルアミン、 α -オクチルアミン、 γ -ブチルアミン、 γ -ペンチルアミン、 γ -ヘキシルアミン、 γ -オクチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン等が挙げられるが、好ましくはトリエチルアミンである。ピリジン類としては、例えばピリジン、ピコリン等が挙げられるが、好ましくはピリジンである。ピロリジン類としては、例えば1-メチル-2-ピロリジン等が挙げられる。またアミド類としては、例えばN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等が挙げられるが、N,N-ジメチルホルムアミドが好ましく使用される。アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム等が挙げられるが、好ましくは水酸化ナトリウムである。

【0021】反応は通常、有機溶媒中で行われる。かかる有機溶媒としては、反応を阻害しないものであれば特に限定はないが、例えば芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、含酸素系炭化水素、ハロゲン化炭化水素などが挙げられる。芳香族炭化水素としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等が、脂肪族炭化水素としては、例えば n -ヘキサン、 n -ヘプタン、 n -オクタン等が、含酸素系炭化水素としては、例えばジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等が、ハロゲン化炭化水素としては、例えばクロロホルム、四塩化炭素、モノクロルベンゼン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、ジクロロベンゼン等が挙げられる。これらの中でも、トルエン、キシレン、 n -ヘキサン、 n -ヘプタン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、クロロホルム、ジクロロメタンなどが好ましく使用される。

【0022】反応方法としては、通常、先ずフェノール類(II)と三ハロゲン化リンとを反応させて中間体を生成せしめ、次いでカルボン酸類(III)を反応させるという二段反応法が採用される。この方法の場合、三ハロゲン化リンは、フェノール類(II)に対して0.5～0.55モル倍程度用いるのが好ましく、より好ましくは0.5～0.52モル倍程度用いる。また脱ハロゲン化水素剤を用いる場合は、三ハロゲン化リンに対して0.05～2.4モル倍程度用いるのが好ましく、より好ましくは2～2.1モル倍程度である。フェノール類(II)と三ハロゲン化リンとの反応は、通常0～200℃程度で実施される。この反応により、中間体ハロゲノホスファイトが生成すると考えられ、これを単離してから次の反応に供してもよいが、通常は反応混合物のままカルボン類(III)との反応に供される。

【0023】次いで、カルボン酸類(III)を反応させるにあたっては、フェノール類(II)に対して、通常0.5

～0.55モル倍程度用いられる。この反応においても、脱ハロゲン化水素剤を用いることができ、その場合の脱ハロゲン化水素剤の量は、カルボン類(III)に対して0.05～1.2モル倍程度が好ましい。この追加する脱ハロゲン化水素剤の量は、最初の反応で脱ハロゲン化水素剤を過剰に用いた場合は、残存する脱ハロゲン化水素剤を含めて計算するのが通常である。反応は、通常0～200℃程度の温度で実施される。この反応は、還流下で行うのが好ましい。

【0024】反応完了後は、脱ハロゲン化水素剤を用いた場合には、反応により生成する脱ハロゲン化水素剤のハロゲン化水素酸塩を除去し、さらに溶媒を除去したあと、例えば晶析やカラムクロマトグラフィーのような適当な後処理を施すことによって、本発明の亜リン酸エステル類(I)を得ることができる。

【0025】ここで、亜リン酸エステル類(I)の原料であるフェノール類(II)の代表例としては、例えば2-メチルフェノール、4-メチルフェノール、2,4-ジメチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、2,4,6-トリメチルフェノール、2-エチルフェノール、4-エチルフェノール、2,4-ジエチルフェノール、2,6-ジエチルフェノール、2,4,6-トリエチルフェノール、2- α -ブチルフェノール、4- α -ブチルフェノール、2- α -ブチル-4-メチルフェノール、2- α -ブチル-5-メチルフェノール、2- α -ブチル-4-エチルフェノール、2,4-ジ- α -ブチルフェノール、2- α -ブチル-6-メチルフェノール、2- α -ブチル-6-エチルフェノール、2,6-ジ- α -ブチルフェノール、2,4-ジメチル-6- α -ブチルフェノール、2,6-ジメチル-4- α -ブチルフェノール、2-メチル-4,6-ジ- α -ブチルフェノール、3-メチル-4,6-ジ- α -ブチルフェノール、2-エチル-4,6-ジ- α -ブチルフェノール、3-エチル-4,6-ジ- α -ブチルフェノール、4-メチル-2,6-ジ- α -ブチルフェノール、4-エチル-2,6-ジ- α -ブチルフェノール、2,4,6-トリ- α -ブチルフェノール、2,4-ジ- α -ペンチルフェノール、2- α -オクチルフェノール、2,4-ジ- α -オクチルフェノール、2,6-ジ- α -オクチルフェノール、2,4,6-トリ- α -オクチルフェノール、2-ノニルフェノール、4-ノニルフェノール、2-シクロヘキシル-4-メチルフェノール、2-(1-メチルシクロヘキシル)-4-メチルフェノール等が挙げられる。

【0026】もう一方の原料であるカルボン類(III)の代表例としては、例えば3- α -ブチル-2-ヒドロキシ安息香酸、3- α -ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸、5- α -ブチル-2-ヒドロキシ安息香酸、3- α -ペンチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3- α -オクチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-(1-メチルシクロヘキシル)-4-ヒドロキシ安息香酸、3- α -ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチル安息香酸、3- α -ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチル安息香酸、5- α -ブチル-

2-ヒドロキシ-3-メチル安息香酸、3-ト-ベンチル-4-ヒドロキシ-5-メチル安息香酸、3-ト-オクチル-4-ヒドロキシ-5-メチル安息香酸、3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-5-メチル安息香酸、3-(1-メチルシクロヘキシル)-4-ヒドロキシ-5-メチル安息香酸、3-ト-ブチル-4-ヒドロキシ-5-エチル安息香酸、3-ト-ベンチル-4-ヒドロキシ-5-エチル安息香酸、3-ト-オクチル-4-ヒドロキシ-5-エチル安息香酸、3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-5-エチル安息香酸、

【0027】3-(1-メチルシクロヘキシル)-4-ヒドロキシ-5-エチル安息香酸、3,5-ジ-ト-ブチル-2-ヒドロキシ安息香酸、3,5-ジ-ト-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-ト-ベンチル-4-ヒドロキシ-5-ト-ブチル安息香酸、3-ト-オクチル-4-ヒドロキシ-5-ト-ブチル安息香酸、3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-5-ト-ブチル安息香酸、3-(1-メチルシクロヘキシル)-4-ヒドロキシ-5-ト-ブチル安息香酸、3-ト-ブチル-2-メトキシ安息香酸、3-ト-ブチル-4-メトキシ安息香酸、3-ト-ブチル-5-メトキシ安息香酸、3-ト-ベンチル-4-メトキシ安息香酸、3-ト-オクチル-4-メトキシ安息香酸、3-シクロヘキシル-4-メトキシ安息香酸、3-(1-メチルシクロヘキシル)-4-メトキシ安息香酸、3-ト-ブチル-2-メトキシ-5-メチル安息香酸、3-ト-ブチル-4-メトキシ-5-メチル安息香酸、5-ト-ブチル-2-メトキシ-3-メチル安息香酸、3-ト-ベンチル-4-メトキシ-5-メチル安息香酸、3-ト-オクチル-4-メトキシ-5-メチル安息香酸、3-シクロヘキシル-4-メトキシ-5-メチル安息香酸、3-(1-メチルシクロヘキシル)-4-メトキシ-5-メチル安息香酸、3-ト-ブチル-4-メトキシ-5-エチル安息香酸、3-ト-ベンチル-4-メトキシ-5-エチル安息香酸、3-ト-オクチル-4-メトキシ-5-エチル安息香酸、3-シクロヘキシル-4-メトキシ-5-エチル安息香酸、

【0028】3-(1-メチルシクロヘキシル)-4-メトキシ-5-エチル安息香酸、3,5-ジ-ト-ブチル-2-メトキシ安息香酸、3,5-ジ-ト-ブチル-4-メトキシ安息香酸、3-ト-ベンチル-4-メトキシ-5-ト-ブチル安息香酸、3-ト-オクチル-4-メトキシ-5-ト-ブチル安息香酸、3-シクロヘキシル-4-メトキシ-5-ト-ブチル安息香酸、3-(3-(1-メチルシクロヘキシル)-4-メトキシ-5-ト-ブチル安息香酸、3-ト-ブチル-2-エトキシ安息香酸、3-ト-ブチル-4-エトキシ-5-メチル安息香酸、3-ト-ブチル-2-エトキシ-5-メチル安息香酸、5-ト-ブチル-2-エトキシ-3-メチル安息香酸、

3,5-ジ-ト-ブチル-4-エトキシ安息香酸、3,5-ジ-ト-ブチル-2-エトキシ安息香酸、(3-ト-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)酢酸、(3-ト-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)酢酸、(5-ト-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)酢酸、(3-ト-ベンチル-4-ヒドロキシフェニル)酢酸、(3-ト-オグチル-4-ヒドロキシフェニル)酢酸、(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)酢酸、[3-(1-メチルシクロヘキシル)-4-ヒドロキシフェニル]酢酸、(3-ト-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)酢酸、(3-ト-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)酢酸、

【0029】(5-ト-ブチル-2-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)酢酸、(3-ト-ベンチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)酢酸、(3-ト-オグチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)酢酸、(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)酢酸、[3-(1-メチルシクロヘキシル)-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル]酢酸、(3-ト-ブチル-4-ヒドロキシ-5-エチルフェニル)酢酸、(3-ト-ベンチル-4-ヒドロキシ-5-エチルフェニル)酢酸、(3-ト-オグチル-4-ヒドロキシ-5-エチルフェニル)酢酸、(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-5-エチルフェニル)酢酸、[3-(1-メチルシクロヘキシル)-4-ヒドロキシ-5-エチルフェニル]酢酸、(3,5-ジ-ト-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)酢酸、(3,5-ジ-ト-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)酢酸、(3-ト-ベンチル-4-ヒドロキシ-5-ト-ブチルフェニル)酢酸、(3-ト-オグチル-4-ヒドロキシ-5-ト-ブチルフェニル)酢酸、(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-5-ト-ブチルフェニル)酢酸、

【0030】[3-(1-メチルシクロヘキシル)-4-ヒドロキシ-5-ト-ブチルフェニル]酢酸、(3-ト-ブチル-2-メトキシフェニル)酢酸、(3-ト-ブチル-4-メトキシフェニル)酢酸、(3-ト-ブチル-5-メトキシフェニル)酢酸、(3-ト-ベンチル-4-メトキシフェニル)酢酸、(3-ト-オグチル-4-メトキシフェニル)酢酸、(3-シクロヘキシル-4-メトキシフェニル)酢酸、[3-(1-メチルシクロヘキシル)-4-メトキシフェニル]酢酸、(3-ト-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル)酢酸、(3-ト-ブチル-4-メトキシ-5-メチルフェニル)酢酸、(5-ト-ブチル-2-メトキシ-3-メチルフェニル)酢酸、(3-ト-ベンチル-4-メトキシ-5-メチルフェニル)酢酸、(3-ト-オグチル-4-メトキシ-5-メチルフェニル)酢酸、(3-シクロヘキシル-4-メトキシ-5-メチルフェニル)酢酸、[3-(1-メチルシクロヘキシル)-4-メトキシ-5-メチルフェニル]酢酸、(3-ト-ブチル-4-

【0034】3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-2-メトキシフェニル)プロピオン酸、3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-メトキシフェニル)プロピオン酸、3-(3-*t*-ペンチル-4-メトキシ-5-*t*-ブチルフェニル)プロピオン酸、3-(3-*t*-オクチル-4-メトキシ-5-*t*-ブチルフェニル)プロピオン酸、3-(3-シクロヘキシル-4-メトキシ-5-*t*-ブチルフェニル)プロピオン酸、3-[3-(1-メチルシクロヘキシル)-4-メトキシ-5-*t*-ブチルフェニル]プロピオン酸、3-(3-*t*-ブチル-2-エトキシフェニル)プロピオン酸、3-(3-*t*-ブチル-4-エトキシフェニル)プロピオン酸、3-(3-*t*-ブチル-4-エトキシ-5-メチルフェニル)プロピオン

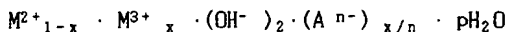
酸、3-(3-tert-ブチル-2-エトキシ-5-メチルフェニル)プロピオン酸、3-(5-tert-ブチル-2-エトキシ-3-メチルフェニル)プロピオン酸、3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-エトキシフェニル)プロピオン酸、3-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-エトキシフェニル)プロピオン酸、3-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ブタノイックアシッド、3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタノイックアシッド、3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ブタノイックアシッド、3-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ブタノイックアシッド、

【0035】3-(5-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)ブタノイックアシッド、3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタノイックアシッド、3-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ブタノイックアシッド、3-(3-tert-ブチル-2-メトキシフェニル)ブタノイックアシッド、3-(3-tert-ブチル-4-メトキシフェニル)ブタノイックアシッド、3-(3-tert-ブチル-4-メトキシ-5-メチルフェニル)ブタノイックアシッド、3-(3-tert-ブチル-2-メトキシ-5-メチルフェニル)ブタノイックアシッド、3-(5-tert-ブチル-2-メトキシ-3-メチルフェニル)ブタノイックアシッド、3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェニル)ブタノイックアシッド、3-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-メトキシフェニル)ブタノイックアシッド等が挙げられる。

【0036】かくして、本発明の亜リン酸エステル類(I)が得られるが、本発明の亜リン酸エステル類(I)は、アミン類、酸結合金属塩等を含むことにより、耐加水分解性を向上せしめることができる。かかるアミン類の代表例としては、例えばトリエタノールアミン、トリアロパノールアミン、トリ-*i*-プロパノールアミン等のトリアルカノールアミン類、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン、ジ-*i*-プロパノールアミン、テトラエタノールエチレンジアミン、テトラ-*i*-プロパノールエチレンジアミン等のジアルカノールアミン類、ジブチルエタノールアミン、ジブチル-*i*-プロパノールアミン等のモノアルカノールアミン類、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリアジン等の芳香族アミン類、ジブチルアミン、ピペリジン、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン等のアルキルアミン類、ヘキサメチレンテトラミン、トリエチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等のポリアルキレンポリアミン類、後述のヒンダードアミン系光安定剤などが挙げられる。さらに、特開昭61-63686号公報に記載の長鎖脂肪族アミン、特開平6-329830号公報に記載の立体障害アミン基を含む化合物、特開平7-90270号公報に記載のヒンダード

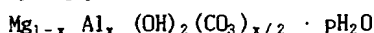
ピペリジニル系光安定剤、特開平7-278164号公報に記載の有機アミン等も使用し得る。アミン類の亜リン酸エステル類(I)に対する使用比率は、通常0.01~25重量%程度である。

【0037】また酸結合金属塩の代表例としては、ハイドロタルサイト類などが挙げられる。ハイドロタルサイト類としては、例えば次式で示される複塩化合物が挙げられる。



(式中、 M^{2+} は、Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb, Snおよび/またはNiを表し、 M^{3+} は、Al, B またはBiを表し、 n は、1~4の数値を、 x は0~0.5の数値を、 p は0~2の数値を表す。 A^{n-} は、価数 n のアニオンを表す。)ここで、 A^{n-} で示される価数 n のアニオンの具体例としては、例えば OH^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 $HC O_3^-$ 、 $C_6H_5COO^-$ 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 $OOC COO^-$ 、 $(CH O HCOO)_2^{2-}$ 、 $C_2H_4(COO)_2^{2-}$ 、 $(CH_2COO)_2^{2-}$ 、 $CH_3CHOHCO O^-$ 、 SiO_3^{2-} 、 SiO_4^{4-} 、 $Fe(CN)_6^{4-}$ 、 BO_3^{3-} 、 PO_3^{3-} 、 HPO_4^{2-} 等が挙げられる。

上記一般式で表される中で、特に好ましいものとしては、例えば下式で表されるハイドロタルサイト類が挙げられる。



(式中、 x 、 p は、前記と同じ意味を表す)

ハイドロタルサイト類は、天然物であっても、合成物であっても良く、またその結晶構造、結晶粒子径などを問わず使用することができる。さらに特開平6-329830号公報に記載の超微細酸化亜鉛、特開平7-278164号公報に記載の無機化合物等も使用することができる。酸結合金属塩の亜リン酸エステル類(I)に対する使用比率は、通常0.01~25重量%程度である。

【0038】本発明の亜リン酸エステル類(I)は、有機材料の熱劣化および酸化劣化等に対して安定化するのに有効である。本発明により安定化することができる有機材料としては、例えば次のようなものが挙げられ、それぞれ単独のもの、あるいは二種以上の混合物を安定化することができるが、これらの有機材料に限定されるものではない。

【0039】(1) ポリエチレン、例えば高密度ポリエチレン(HD-PE)、低密度ポリエチレン(LD-PE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、(2) ポリプロピレン、(3) メチルペンテンポリマー、(4) EEA(エチレン/アクリル酸エチル共重合)樹脂、(5) エチレン/酢酸ビニル共重合樹脂、(6) ポリスチレン類、例えばポリスチレン、ポリ(p -メチルスチレン)、ポリ(α -メチルスチレン)、(7) AS(アクリロニトリル/スチレン共重合)樹脂、(8) ABS(アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合)樹脂、(9) AAS(特殊アクリルゴム/アクリロニトリル/スチレン共重合)樹脂、(10) ACS(アクリロニトリル/塩

素化ポリエチレン/スチレン共重合)樹脂、

【0040】(11)塩素化ポリエチレン、ポリクロロブレン、塩素化ゴム、(12)ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、(13)メタクリル樹脂、(14)エチレン/ビニルアルコール共重合樹脂、(15)フッ素樹脂、(16)ポリアセタール、(17)グラフト化ポリフェニレンエーテル樹脂およびポリフェニレンサルファイド樹脂、(18)ポリウレタン、(19)ポリアミド、(20)ポリエステル樹脂、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、

【0041】(21)ポリカーボネート、(22)ポリアクリレート、(23)ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、(24)芳香族ポリエステル樹脂等の熱可塑性樹脂、(25)エポキシ樹脂、(26)ジアリルフタレートオリゴマー、(27)シリコン樹脂、(28)不飽和ポリエステル樹脂、(29)アクリル変性ベンゾグアナミン樹脂、(30)ベンゾグアナミン/メラミン樹脂、(31)ユリア樹脂等の熱硬化性樹脂、

【0042】(32)ポリブタジエン、(33)1, 2-ポリブタジエン、(34)ポリイソブレン、(35)スチレン/ブタジエン共重合体、(36)ブタジエン/アクリロニトリル共重合体、(37)エチレン/プロピレン共重合体、(38)シリコンゴム、(39)エピクロルヒドリンゴム、(40)アクリルゴム、(41)天然ゴム、

【0043】(42)塩素ゴム系塗料、(43)ポリエステル樹脂塗料、(44)ウレタン樹脂塗料、(45)エポキシ樹脂塗料、(46)アクリル樹脂塗料、(47)ビニル樹脂塗料、(48)アミノアルキド樹脂塗料、(49)アルキド樹脂塗料、(50)ニトロセルローズ樹脂塗料、(51)油性塗料、(52)ワックス、(53)潤滑油など、

【0044】なかでも、熱可塑性樹脂、とりわけポリエチレン、例えばHD-PE、LD-PE、LLDPEやポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートやポリカーボネート等のエンジニアリング樹脂などに好ましく用いられる。これらのポリオレフィンは、特に限定はなく、例えば、ラジカル重合によって得られたものでも良く、周期表IVb、Vb、VIbもしくはVIII族の金属を含有する触媒を用いる重合により製造されたものでも良い。かかる金属を含有する触媒としては、1つ以上の配位子、例えば π あるいは σ 結合によって配位する酸化物、ハロゲン化合物、アルコール、エステル、アリール等を有する金属錯体であっても良く、これらの錯体はそのままであっても塩化マグネシウム、塩化チタン、アルミナ、酸化ケイ素等の基材に担持されていても良い。ポリオレフィンとしては、例えばチーグラー・ナツタ触媒、TNZ触媒、メタロセン触媒、フィリップス触媒等を用いて製造されたものが好ましく使用される。またエンジニアリング樹脂も、特に限定はなく、例えば、ポリアミド樹脂としては、ポリマー鎖にアミド結合を有す

るものであって、加熱溶融できるものであれば良い。例えばジアミン類とジカルボン酸類との縮合反応、アミノカルボン酸類の縮合反応、ラクタム類の開環重合等のいずれの方法によって製造されたものでも良く、代表例としてはナイロン66、ナイロン69、ナイロン610、ナイロン612、ポリービスー(p-アミノシクロヘキシル)メタンドデカミド、ナイロン46、ナイロン6、ナイロン12、ナイロン66とナイロン6の共重合体であるナイロン66/6や、ナイロン6/12の如き共重合体等が挙げられる。ポリエステル樹脂としても、ポリマー鎖にエステル結合を有するものであって、加熱溶融できるものであれば良く、例えばジカルボン酸類とジヒドロキシ化合物との重縮合等によって得られるポリエステルが挙げられ、ホモポリエステル、コポリエステルのいずれであっても良い。またポリカーボネート樹脂としても、ポリマー鎖にカーボネート結合を有するものであって、加熱溶融できるものであれば良く、例えば溶剤、酸受容体、分子量調整剤の存在下、芳香族ヒドロキシ化合物又はこれと少量のポリヒドロキシ化合物に、ホスゲン、ジフェニルカーボネートのようなカーボネート前駆体を反応させることにより得られるポリカーボネートが挙げられる。ポリカーボネート樹脂は、直鎖であっても分岐であっても良く、また、共重合体であっても良い。

【0045】本発明の亜リン酸エステル類(I)を含有せしめて、有機材料を安定化する場合、亜リン酸エステル類(I)は、有機材料100重量部に対し、通常、0.01~5重量部程度、好ましくは0.03~3重量部程度、より好ましくは0.05~1重量部程度配合される。使用量が0.01重量部未満では安定化効果が必ずしも十分でなく、また5重量部を越えて配合してもそれに見合うだけの効果の向上が得られず、経済的に不利である。

【0046】本発明の亜リン酸エステル類(I)を有機材料に含有せしめるにあたっては、必要に応じてさらに他の添加剤、例えばフェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、過酸化物スカベンジャー、ポリアミド安定剤、ヒドロキシルアミン、滑剤、可塑剤、難燃剤、造核剤、金属不活性化剤、帯電防止剤、顔料、充填剤、顔料、アンチブロッキング剤、界面活性剤、加工助剤、発泡剤、乳化剤、光沢剤、ステアリン酸カルシウム、ハイドロタルサイト等の中和剤、更には9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスホフェナンスレン-10-オキシド等の着色改良剤や、米国特許4,325,853号、4,338,244号、5,175,312号、5,216,053号、5,252,643号、4,316,611号明細書、DE-A-4,316,622号、4,316,876号明細書、EP-A-589,839、591,102号明細書等に記載のベンゾフラン類、インドリン類等の補助安定剤などを含有させることもできる。これらの添加剤はもちろん、亜リン酸エステル類(I)と同時に配合することもできるし、また亜リン酸エステル類(I)とは別の段階で配合することもできる。

【0047】ここで、フェノール系酸化防止剤としては、例えば次のようなものが挙げられる。

(1) アルキル化モノフェノールの例

2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール、2-*t*-ブチル-4,6-ジメチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-*n*-ブチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-イソブチルフェノール、2,6-ジシクロペンチル-4-メチルフェノール、2-(α -メチルシクロヘキシル)-4,6-ジメチルフェノール、2,6-ジオクタデシル-4-メチルフェノール、2,4,6-トリシクロヘキシルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メトキシメチルフェノール、2,6-ジ-*n*-ニル-4-メチルフェノール、2,4-ジメチル-6-(1'-メチルウンデシル-1'-イル)フェノール、2,4-ジメチル-6-(1'-メチルヘプタデシル-1'-イル)フェノール、2,4-ジメチル-6-(1'-メチルトリデシル-1'-イル)フェノールおよびそれらの混合物など。

【0048】(2) アルキルチオメチルフェノールの例

2,4-ジオクチルチオメチル-6-*t*-ブチルフェノール、2,4-ジオクチルチオメチル-6-メチルフェノール、2,4-ジオクチルチオメチル-6-エチルフェノール、2,6-ジドデシルチオメチル-4-*n*-ニルフェノールおよびそれらの混合物など。

(3) ヒドロキノン及びアルキル化ヒドロキノンの例

2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メトキシフェノール、2,5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、2,5-ジ-*t*-アミルヒドロキノン、2,6-ジフェニル-4-オクタデシルオキシフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、2,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニルステアレート、ビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)アジペートおよびそれらの混合物など。

【0049】(4) トコフェロールの例

α -トコフェロール、 β -トコフェロール、 γ -トコフェロール、 δ -トコフェロールおよびそれらの混合物など。

(5) ヒドロキシ化チオジフェニルエーテルの例

2,2'-チオビス(6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-オクチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(2-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3,6-ジ-*t*-アミルフェノール)、4,4'-(2,6-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ジスルフィドなど。

【0050】(6) アルキリデンビスフェノールおよびその誘導体の例

2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス[4-メチル-6-(α -メチ

ルシクロヘキシル)フェノール]、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*n*-ニルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4-イソブチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス[6-(α -メチルベンジル)-4-*n*-ニルフェノール]、2,2'-メチレンビス[6-(α , α -ジメチルベンジル)-4-*n*-ニルフェノール]、4,4'-メチレンビス(6-*t*-ブチル-2-メチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、2,6-ビス(3-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール、1,1,3-トリ(5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、1,1-ビス(5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-3-*n*-ドデシルメルカプトブタン、エチレングリコールビス[3,3'-ビス(3'-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)ブチレート]、ビス(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ジシクロペンタジエン、ビス[2-(3'-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-6-*t*-ブチル-4-メチルフェニル]テレフタレート、1,1-ビス(3,5-ジメチル-2-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-4-*n*-ドデシルメルカプトブタン、1,1,5,5-テトラ(5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ペンタン、2-*t*-ブチル-6-(3'-*t*-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2,4-ジ-*t*-ペンチル-6-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]フェニルアクリレートおよびそれらの混合物など。

【0051】(7) O-、N-およびS-ベンジル誘導体の例

3,5,3',5'-テトラ-*t*-ブチル-4,4'-ジヒドロキシジベンジルエーテル、オクタデシル-4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルベンジルメルカプトアセテート、トリ(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)アミン、ビス(4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)ジチオテレフタレート、ビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)スルフィド、イソオクチル-3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルメルカプトアセテートおよびそれらの混合物など。

(8) ヒドロキシベンジル化マロネート誘導体の例

ジオクタデシル-2,2-ビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシベンジル)マロネート、ジオクタデシル-2-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)マロネート、ジドデシルメルカプトエチル-2,2-ビス(3,5-ジ-*t*-

- ブチル-4- ヒドロキシベンジル) マロネート、ビス(4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル) フェニル)-2,2-ビス(3,5- ジ-*tert*- ブチル-4- ヒドロキシベンジル) マロネートおよびそれらの混合物など。

(9) 芳香族ヒドロキシベンジル誘導体の例

1,3,5-トリメチル-2,4,6- トリス(3,5- ジ-*tert*- ブチル-4- ヒドロキシベンジル) ベンゼン、1,4-ビス(3,5- ジ-*tert*- ブチル-4- ヒドロキシベンジル)-2,3,5,6-テトラメチルベンゼン、2,4,6-トリス(3,5-*tert*- ブチル-4- ヒドロキシベンジル) フェノールおよびそれらの混合物など。

【0052】(10) トリアジン誘導体の例

2,4-ビス(*n*- オクチルチオ)-6-(4- ヒドロキシ-3,5- ジ-*tert*- ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、2-*n*-オクチルチオ-4,6- ビス(4- ヒドロキシ-3,5- ジ-*tert*- ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、2-*n*-オクチルチオ-4,6- ビス(4- ヒドロキシ-3,5- ジ-*tert*- ブチルフェノキシ)-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス (3,5-ジ-*tert*-ブチル-4- フェノキシ)-1,3,5-トリアジン、トリス(4-*tert*- ブチル-3- ヒドロキシ-2,6- ジメチルベンジル) イソシアヌレート、トリス(3,5- ジ-*tert*- ブチル-4- ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、2,4,6-トリス(3,5- ジ-*tert*- ブチル-4- ヒドロキシフェニルエチル)-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス(3,5- ジ-*tert*- ブチル-4- ヒドロキシフェニルプロピル)-1,3,5-トリアジン、トリス(3,5- ジシクロヘキシル-4- ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、トリス[2-(3',5'-ジ-*tert*- ブチル-4'-ヒドロキシシナモイルオキシ) エチル] イソシアヌレートおよびそれらの混合物など。

【0053】(11) ベンジルホスホネート誘導体の例

ジメチル-3,5- ジ-*tert*- ブチル-4- ヒドロキシベンジルホスホネート、ジエチル-3,5- ジ-*tert*- ブチル-4- ヒドロキシベンジルホスホネート、ジオクタデシル-3,5- ジ-*tert*- ブチル-4- ヒドロキシベンジルホスホネート、ジオクタデシル-5-*tert*- ブチル-4- ヒドロキシ-3- メチルベンジルホスホネート、3,5-ジ-*tert*- ブチル-4- ヒドロキシベンジルホスホン酸モノエステルのカルシウム塩およびそれらの混合物など。

(12) アシルアミノフェノール誘導体の例

4-ヒドロキシラウリル酸アニリド、4-ヒドロキシステアリン酸アニリド、オクチル-N-(3,5-ジ-*tert*- ブチル-4- ヒドロキシフェニル) カルバネートおよびそれらの混合物など。

(13) β -(3,5-ジ-*tert*- ブチル-4- ヒドロキシフェニル) プロピオン酸と以下の一価または多価アルコールとのエステル

メタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、チオエチレングリコール、スピログリコール、ト

リエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス(ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、N,N'- ビス(ヒドロキシエチル) オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファー-2,6,7-トリオキサビシクロ[2,2,2] オクタンおよびそれらの混合物など。

【0054】(14) β -(5-*tert*-ブチル-4- ヒドロキシ-3-メチルフェニル) プロピオン酸と以下の一価または多価アルコールとのエステルの例

メタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、チオエチレングリコール、スピログリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス(ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、N,N'- ビス(ヒドロキシエチル) オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファー-2,6,7-トリオキサビシクロ[2,2,2] オクタンおよびそれらの混合物など。

(15) β -(3,5-ジシクロヘキシル-4- ヒドロキシフェニル) プロピオン酸と以下の一価または多価アルコールとのエステルの例

メタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、チオエチレングリコール、スピログリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス(ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、N,N'- ビス(ヒドロキシエチル) オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファー-2,6,7-トリオキサビシクロ[2,2,2] オクタンおよびそれらの混合物など。

【0055】(16) 3,5-ジ-*tert*- ブチル-4- ヒドロキシフェニル酢酸と以下の一価または多価アルコールとのエステルの例

メタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、チオエチレングリコール、スピログリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス(ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、N,N'- ビス(ヒドロキシエチル) オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-

- ホスファ-2,6,7-トリオキサビシクロ[2.2.2] オクタンおよびそれらの混合物など。

(17) β -(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸のアミドの例

N,N'-ビス[3-(3',5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、N,N'-ビス[3-(3',5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヘキサメチレンジアミン、N,N'-ビス[3-(3',5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]トリメチレンジアミンおよびそれらの混合物など。

【0056】またイオウ系酸化防止剤としては、例えば次のようなものが挙げられる。ジラウリル 3,3'-チオジプロピオネート、トリデシル 3,3'-チオジプロピオネート、ジステアリル 3,3'-チオジプロピオネート、ラウリル

ステアリル 3,3'-チオジプロピオネート、ネオペンタンテトライルテトラキス (3-ラウリルチオプロピオネート) など。またリン系酸化防止剤としては、例えば次のようなものが挙げられる。トリフェニルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-*tert*-ブチル-6-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4,6-トリ-*tert*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、トリステアリルソルビトールトリホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)-4,4'-ジフェニレンジホスホナイト、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)2-エチルヘキシルホスファイト、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)フルオロホスファイト、ビス(2,4-ジ-*tert*-ブチル-6-メチルフェニル)エチルホスファイト、ビス(2,4-ジ-*tert*-ブチル-6-メチルフェニル)メチルホスファイト、2-(2,4,6-トリ-*tert*-ブチルフェニル)-5-エチル-5-ブチル-1,3,2-オキサホスホリナン、2,2',2''-ニトリロ[トリエチル-トリス(3,3',5,5'-テトラ-*tert*-ブチル-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル)ホスファイトおよびそれらの混合物など。

【0057】また紫外線吸収剤としては、例えば次のようなものが挙げられる。

(1) サリシレート誘導体の例

フェニル サリシレート、4-*tert*-ブチルフェニル サリシレート、2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル 3',5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、4-*tert*-オクチルフェニル サリシレート、ビス(4-*tert*-ブチルベンゾイル)レゾ

ルシノール、ベンゾイルレゾルシノール、ヘキサデシル

3',5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、オクタデシル 3',5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、2-メチル-4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル 3',5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエートおよびそれらの混合物など。

(2) 2-ヒドロキシベンゾフェノン誘導体の例

2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンおよびそれらの混合物など。

【0058】(3) 2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾールの例

2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ-*tert*-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(5'-*tert*-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*tert*-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3'-*tert*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-*tert*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-*tert*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクチルオキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ-*tert*-アミル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3',5'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[(3'-*tert*-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)-5'-(2-オクチルオキシカルボニルエチル)フェニル]-5-クロロベンゾトリアゾール、2-[3'-*tert*-ブチル-5'-(2-(2-エチルヘキシルオキシ)カルボニルエチル)-2'-ヒドロキシフェニル]-5-クロロベンゾトリアゾール、2-[3'-*tert*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-メトキシカルボニルエチル)フェニル]-5-クロロベンゾトリアゾール、2-[3'-*tert*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-メトキシカルボニルエチル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[3'-*tert*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-オクチルオキシカルボニルエチル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[3'-*tert*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-(2-エチルヘキシルオキシ)カルボニルエチル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3,4,5,6-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ-*tert*-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-ドデシル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールおよび2-[3'-*tert*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-イソオクチルオキシカルボニルエチル)フェニル]ベンゾトリアゾールの混合物、2,2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール、2,2'-メチレンビス[4-*tert*-ブチル-6-(2H-ベンゾ

トリアゾール-2-イル)フェノール]、ポリ(3~11)
(エチレングリコール)と2-[3'- ϵ -ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-メトキシカルボニルエチル)フェニル]ベンゾトリアゾールとの縮合物、ポリ(3~11)(エチレングリコール)とメチル 3-[3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5- ϵ -ブチル-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネートとの縮合物、2-エチルヘキシル 3-[3- ϵ -ブチル-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート、オクチル 3-[3- ϵ -ブチル-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート、メチル 3-[3- ϵ -ブチル-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート、3-[3- ϵ -ブチル-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオン酸およびそれらの混合物など。

【0059】光安定剤としては、例えば次のようなものが挙げられる。

(1) ヒンダードアミン系光安定剤の例

ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス((2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)スクシネート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(N-オクトキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(N-ベンジルオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(N-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-(3,5-ジ- ϵ -ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-ブチルマロネート、ビス(1-アクリル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-2,2-ビス(3,5-ジ- ϵ -ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-ブチルマロネート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)デカンジオエート、2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルメタクリレート、4-[3-(3,5-ジ- ϵ -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-1-[2-(3-(3,5-ジ- ϵ -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)エチル]-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、2-メチル-2-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ-N-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)プロピオンアミド、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸と1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジノールおよび1-トリデカノールとの混合エステル化物、

【0060】1,2,3,4-ブタンテトラボン酸と2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジノールおよび1-トリデカノールとの混合エステル化物、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸と1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジノールおよび

3,9-ビス(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5·5]ウンデカンとの混合エステル化物、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸と2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジノールおよび3,9-ビス(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5·5]ウンデカンとの混合エステル化物、ジメチルスクシネートと1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジンとの重縮合物、ポリ[(6-モルホリノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル)((2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ)ヘキサメチレン((2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ)]、ポリ[(6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル)((2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ)ヘキサメチレン((2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ)]、N,N'-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと1,2-ジブromoエタンとの重縮合物、N,N',4,7-テトラキス[4,6-ビス(N-ブチル-N-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ)-1,3,5-トリアジン-2-イル]-4,7-ジアザデカン-1,10-ジアミン、N,N',4-トリス[4,6-ビス(N-ブチル-N-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ)-1,3,5-トリアジン-2-イル]-4,7-ジアザデカン-1,10-ジアミン、N,N',4,7-テトラキス[4,6-ビス(N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ)-1,3,5-トリアジン-2-イル]-4,7-ジアザデカン-1,10-ジアミン、N,N',4-トリス[4,6-ビス(N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ)-1,3,5-トリアジン-2-イル]-4,7-ジアザデカン-1,10-ジアミンおよびそれらの混合物など。

【0061】(2) アクリレート系光安定剤の例

エチル α -シアノ- β 、 β -ジフェニルアクリレート、イソオクチル α -シアノ- β 、 β -ジフェニルアクリレート、メチル α -カルボメトキシシンナメート、メチル α -シアノ- β -メチル-p-メトキシシンナメート、ブチル α -シアノ- β -メチル-p-メトキシシンナメート、メチル α -カルボメトキシ-p-メトキシシンナメートおよびN-(β -カルボメトキシ- β -シアノビニル)-2-メチルインドリンおよびそれらの混合物など。

(3) ニッケル系光安定剤の例

2,2'-チオビス-[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール]のニッケル錯体、ニッケルジブチルジチオカルバメート、モノアルキルエステルのニッケル塩、ケトキシムのニッケル錯体およびそれらの混合物など。

【0062】(4) オキサミド系光安定剤の例

4,4'-ジオクチルオキシオキサニリド、2,2'-ジエトキシオキサニリド、2,2'-ジオクチルオキシ-5,5'-ジ- ϵ -ブチルアニリド、2,2'-ジドデシルオキシ-5,5'-ジ- ϵ -ブチルアニリド、2-エトキシ-2'-エチルオキサニリド、

N,N'-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)オキサミド、2-エトキシ-5-*tert*-ブチル-2'-エトキシアニリド、2-エトキシ-5,4'-ジ-*tert*-ブチル-2'-エチルオキサニリドおよびそれらの混合物など。

(5) 2-(2-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリアジン系光安定剤の例

2,4,6-トリス(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(2-ヒドロキシ-4-プロピルオキシフェニル)-6-(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-4,6-ビス(4-メチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシフェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-ブチルオキシプロポキシ)フェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-オクチルオキシプロポキシ)フェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジンおよびそれらの混合物など。

【0063】また金属不活性化剤としては、例えば次のようなものが挙げられる。N,N'-ジフェニルオキサミド、N-サリチラル-N'-サリチロイルヒドラジン、N,N'-ビス(サリチロイル)ヒドラジン、N,N'-ビス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル)ヒドラジン、3-サリチロイルアミノ-1,2,4-トリアゾール、ビス(ベンジリデン)オキサリルジヒドラジド、オキサニリド、イソフタロイルジヒドラジド、セバコイルビスフェニルヒドラジド、N,N'-ビス(サリチロイル)オキサリルジヒドラジド、N,N'-ビス(サリチロイル)チオプロピオニルジヒドラジドおよびそれらの混合物など。

【0064】また過酸化水素スカベンジャーとしては、例えばβ-チオジプロピオン酸のエステル、メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾールの亜鉛塩、ジブチルジチオカルバミン酸の亜鉛塩、ジオクタデシルジスルフィド、ペンタエリスリトール テトラキス(β-ドデシルメルカプト)プロピオネートおよびそれらの混合物等が挙げられる。ポリアミド安定剤としては、例えばヨウ化物またはリン化合物の銅または2価のマンガニ塩およびそれらの混合物等が挙げられる。またヒドロキシアミンとしては、例えばN,N-ジベンジルヒドロキシアミン、N,N-ジエチルヒドロキシアミン、N,N-ジオクチルヒドロキシアミン、N,N-ジラウリルヒドロキシアミン、N,N-ジテトラデシルヒドロキシアミン、N,N-ジヘキサデシルヒドロキシアミン、N,N-ジオクタデシルヒドロキシアミン、N-ヘキサデシル-N-オクタデシルヒドロキシアミン、N-ヘプタデシル-N-オクタデシルヒドロキシアミンおよびそれらの混合物等が挙げられる。ま

た中和剤としては、例えばステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ヒドロタルサイト(塩基性マグネシウム・アルミニウム・ヒドロキシ・カーボネート・ハイドレード)、メラミン、アミン、ポリアミド、ポリウレタンおよびそれらの混合物等が挙げられる。滑剤としては、例えばパラフィン、ワックス等の脂肪族炭化水素、炭素数8~22の高級脂肪族酸、炭素数8~22の高級脂肪族酸金属(Al、Ca、Mg、Zn)塩、炭素数8~22の脂肪族アルコール、ポリグリコール、炭素数4~22の高級脂肪酸と炭素数4~18の脂肪族1価アルコールとのエステル、炭素数8~22の高級脂肪族アミド、シリコン油、ロジン誘導体などが挙げられる。

【0065】また造核剤としては、例えば次のようなものが挙げられる。ナトリウム 2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ホスフェート、[リン酸-2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)]ジヒドロオキシアルミニウム、ビス[リン酸-2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)]ヒドロオキシアルミニウム、トリス[リン酸-2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)]アルミニウム、ナトリウム ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)ホスフェート、安息香酸ナトリウムなどの安息香酸金属塩、*p-tert*-ブチル安息香酸アルミニウム、1,3:2,4-ビス(0-ベンジリデン)ソルビトール、1,3:2,4-ビス(0-メチルベンジリデン)ソルビトール、1,3:2,4-ビス(0-エチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-3,4-ジメチルベンジリデン-2,4-0-ベンジリデンソルビトール、1,3-0-ベンジリデン-2,4-0-3,4-ジメチルベンジリデンソルビトール、1,3:2,4-ビス(0-3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-*p*-クロロベンジリデン-2,4-0-3,4-ジメチルベンジリデンソルビトール、1,3-0-3,4-ジメチルベンジリデン-2,4-0-*p*-クロロベンジリデンソルビトール、1,3:2,4-ビス(0-*p*-クロロベンジリデン)ソルビトールおよびそれらの混合物など。また充填剤としては、例えば炭酸カルシウム、珪酸塩、ガラス繊維、アスベスト、タルク、カオリン、マイカ、硫酸バリウム、カーボンブラック、カーボンファイバー、ゼオライトおよびそれらの混合物等が挙げられる。

【0066】これらの添加剤のうち好ましく用いられるものは、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、過酸化水素スカベンジャーおよび中和剤である。特に好ましいフェノール系酸化防止剤としては、以下の化合物が挙げられ、これらは2種以上使用し得る。2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール、2,4,6-トリ-*tert*-ブチルフェノール、2,4-ジオクチルチオメチル-6-メチルフェノール、2,2'-チオビス(6-*tert*-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、2,2'-メチ

レンビス(4-エチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス[4-メチル-6-(α -メチルシクロヘキシル)フェノール]、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(6-*tert*-ブチル-2-メチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-*tert*-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(5-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ボタン、1,1,3-トリス(5-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ボタン、エチレングリコールビス[3,3-ビス(3'-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)ブチレート]、2-*tert*-ブチル-6-(3'-*tert*-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2,4-ジ-*tert*-ブチル-6-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-*tert*-ブチルフェニル)エチル]フェニルアクリレート、

【0067】2,4,6-トリス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-フェノキシ)-1,3,5-トリアジン、トリス(4-*tert*-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)イソシアヌレート、トリス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、トリス[2-(3',5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシシンナモイルオキシ)エチル]イソシアヌレート、ジエチル-3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、ジ-*n*-オクタデシル-3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸モノエステルのカルシウム塩、*n*-オクタデシル 3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ネオペンタントライルテトラキス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシシンナメート)、チオジエチレンビス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシシンナメート)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、3,6-ジオキサオクタメチレンビス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシシンナメート)、ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシシンナメート)、トリエチレングリコールビス(5-*tert*-チル-4-ヒドロキシ-3-メチルシンナメート)、3,9-ビス[2-(3-(3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、N,N'-ビス[3-(3',5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、N,N'-ビス[3-(3',5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヘキサメチレンジアミンなど。

【0068】また特に好ましいリン系酸化防止剤としては、以下のものが挙げられ、これらは2種以上使用し得る。トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ホスファイト、ジステア

リルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-*tert*-ブチル-6-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)-4,4'-ジフェニレンジホスホナイト、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)2-エチルヘキシルホスファイト、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)フルオロホスファイト、ビス(2,4-ジ-*tert*-ブチル-6-メチルフェニル)エチルホスファイト、2-(2,4,6-トリ-*tert*-ブチルフェニル)-5-エチル-5-ブチル-1,3,2-オキサホスホリナン、2,2',2''-ニトリロ[トリエチル-トリス(3,3',5,5'-テトラ-*tert*-ブチル-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル)ホスファイトなど。

【0069】また特に好ましい紫外線吸収剤としては、以下のものが挙げられ、これらは2種以上使用し得る。フェニルサリシレート、4-*tert*-ブチルフェニルサリシレート、2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル3',5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、4-*tert*-オクチルフェニルサリシレート、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ-*tert*-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(5'-*tert*-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*tert*-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3'-*tert*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-*s*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-*tert*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクチルオキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ-*tert*-アミル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3',5'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾールなど。

【0070】また特に好ましい光安定剤としては、以下のものが挙げられ、これらは2種以上使用し得る。ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(N-オクトキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(N-ベンジルオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(N-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)2-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-ブチルマロネート、ビス

(1- アクロイル-2,2,6,6- テトラメチル-4- ピペリジル) 2,2-ビス(3,5- ジ-*t*- ブチル-4- ヒドロキシベンジル)-2-ブチルマロネート、ビス(2,2,6,6- テトラメチル-4- ピペリジル) スクシネート、2,2,6,6-テトラメチル-4- ピペリジル メタクリレート、4-[3-(3,5-ジ-*t*- ブチル-4- ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-1-[2-(3-(3,5- ジ-*t*- ブチル-4- ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)エチル]-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、2-メチル-2-(2,2,6,6-テトラメチル-4- ピペリジル) アミノ-N-(2,2,6,6-テトラメチル-4- ピペリジル) プロピオンアミド、テトラキス(2,2,6,6- テトラメチル-4- ピペリジル) 1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、

【0071】テトラキス(1,2,6,6- ペンタメチル-4- ピペリジル) 1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸と1,2,2,6,6-ペンタメチル-4- ピペリジノールおよび1-トリデカノールとの混合エステル化物、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸と2,2,6,6-テトラメチル-4- ピペリジノールおよび1-トリデカノールとの混合エステル化物、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸と1,2,2,6,6-ペンタメチル-4- ピペリジノールおよび3,9-ビス(2- ヒドロキシ-1,1- ジメチルエチル)-2,4,8,10- テトラオキサスピロ[5・5]ウンデカンとの混合エステル化物、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸と2,2,6,6-テトラメチル-4- ピペリジノールおよび3,9-ビス(2- ヒドロキシ-1,1- ジメチルエチル)-2,4,8,10- テトラオキサスピロ[5・5]ウンデカンとの混合エステル化物、ジメチル サクシネートと1-(2- ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6- テトラメチルピペリジンとの重縮合物、ポリ[(6-モルホリノ-1,3,5- トリアジン-2,4- ジイル)((2,2,6,6-テトラメチル-4- ピペリジル)イミノ)ヘキサメチレン((2,2,6,6-テトラメチル-4- ピペリジル)イミノ)]、ポリ[(6-(1,1,3,3- テトラメチルブチル)-1,3,5-トリアジン-2,4- ジイル)((2,2,6,6-テトラメチル-4- ピペリジル)イミノ)ヘキサメチレン((2,2,6,6-テトラメチル-4- ピペリジル)イミノ)]など。

【0072】亜リン酸エステル類(I)、あるいは必要に応じて使用されるその他の添加剤を有機材料に配合するにあたっては、均質な混合物を得るための公知のあらゆる方法および装置を用いることができる。例えば有機材料が固体ポリマーである場合は、亜リン酸エステル類(I)あるいはさらにその他の添加剤を、その固体ポリマーに直接ドライブレンドすることもできるし、また亜リン酸エステル化合物あるいはさらにその他の添加剤をマスターバッチの形で、固体ポリマーに配合することもできる。有機材料が液状ポリマーである場合はその他、重合途中あるいは重合直後のポリマー溶液に、亜リン酸

質量分析値(FD-MS): m/z
元素分析(リン) 測定値: 4.07%

エステル類(I)あるいはさらにその他の添加剤の溶液または分散液の形で配合することもできる。一方、有機材料が油などの液体である場合は、亜リン酸エステル類(I)あるいはさらにその他の添加剤を直接添加して溶解させることもできるし、また亜リン酸エステル類(I)あるいはさらにその他の添加剤を液状媒体に溶解または懸濁させた状態で添加することもできる。

【0073】

【発明の効果】本発明の亜リン酸エステル類(I)は、耐ブリード性に著しく優れるのみならず非環状ホスファイトであるにもかかわらず、ポリオレフィンなどの熱可塑性樹脂をはじめとする各種有機材料の安定剤として優れた性能を有し、この化合物を含有せしめた有機材料は製造時、加工時、さらには使用時の熱劣化および酸化劣化等に対して安定であり、高品質の製品となる。

【0074】

【実施例】以下に実施例を示して、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0075】実施例1: 3-(3,5- ジ-*t*- ブチル-4- ヒドロキシフェニル)プロピオニル ビス(2,4-*t*- ブチルフェニル)ホスファイト(化合物1)の製造
温度計、攪拌機及び冷却管を備えたフラスコに、窒素気流下に2,4-ジ-*t*- ブチルフェノール14.9g、トルエン150mlを入れた後、攪拌下に三塩化リン4.9g、次いでトリエチルアミン7.7gを加え、80℃で4時間保温した。室温まで冷却後トルエン50mlと3-(3,5- ジ-*t*- ブチル-4- ヒドロキシフェニル)プロピオン酸10.0gを加え、次いでトリエチルアミン3.8gを加え、80℃で7時間保温した。次に室温まで冷却した後、生成したトリエチルアミンの塩酸塩を濾過、洗浄した。濾液を濃縮したあと、濾液をシリカゲルクロマトグラフィーで精製することにより無色透明オイル状液体9.3gを得た。

質量分析値(FD-MS): m/z 718

【0076】¹H-NMR(CDCl₃)

1.3(s, 18H), 1.4(s, 36H), 2.7(t, 2H), 2.9(t, 2H), 5.1(s, 1H), 7.0(s, 2H), 7.1(s, 4H), 7.25(s, 2H), 7.35(s, 2H)

³¹P-NMR(CDCl₃)

128.0 ppm(s)

【0077】実施例2: 3-(3,5- ジ-*t*- ブチル-4- ヒドロキシフェニル)プロピオニル ビス(2,4-*t*- ブチル-6-メチルフェニル)ホスファイト(化合物2)の製造
実施例1において、2,4-ジ-*t*- ブチルフェノールの代わりに、2,4-ジ-*t*- ブチル-6-メチルフェノール15.9gを用いる以外は実施例1に準拠して実施することにより無色透明オイル状液体5.3gを得た。

747

(理論値: 4.15%)

【0078】実施例3: 3,5-ジ-*t*-ブチルベンゼンカルボキシリックビス(2,4-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト(化合物3)の製造

実施例1において、3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ)質量分析値(FD-MS): m/z 719
元素分析(リン) 測定値: 4.27% (理論値: 4.31%)

【0079】実施例4: ポリプロピレンの熱安定化試験
【配合】

ポリプロピレン(ブロック) 100重量部
ステアリン酸カルシウム 0.05重量部
供試化合物 0.05重量部
化-1: 化合物1(実施例1で製造)
化-2: 化合物2(実施例2で製造)
化-3: 化合物3(実施例3で製造)
P-1: 2,10-ジメチル-4,8-ジ-*t*-ブチル-6-(2-[3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)

シフェニル)プロピオン酸の代わりに、3,5-ジ-*t*-ブチル安息香酸9.0gを用いる以外は実施例1に準拠して実施することにより無色透明オイル状液体4.2gを得た。

719

(理論値: 4.31%)

プロピオニルオキシ]エトキシ]-12H-ジベンゾ[d,g][1,3,2]ジオキサホスホシン

【0080】30mmφの一軸押出機を用い、上記配合物を250℃で熔融混練してペレット化した。得られたペレットの一部をメルトインデクサーを用いて、250℃、荷重2160g、滞留時間5分でMFR(g/10分)を測定して、結果を表1に示した。MFRが小さい程、加工安定性に優れることを意味する。

【0081】

【表1】

	実 施 例			比 較 例	
	1	2	3	1	2
供試化合物	化-1	化-2	化-3	—	P-1
加工安定性	21.2	21.3	21.3	29.4	22.0

【0082】実施例5: 直鎖低密度ポリエチレンの熱安定性試験及び耐ブリード試験

【配合】

未安定化直鎖低密度ポリエチレン 100重量部
ハイドロタルサイト 0.1重量部
供試化合物 0.15重量部

化-1: 化合物1(実施例1で製造)
化-2: 化合物2(実施例2で製造)
化-3: 化合物3(実施例3で製造)
P-1: 2,10-ジメチル-4,8-ジ-*t*-ブチル-6-(2-[3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]エトキシ]-12H-ジベンゾ[d,g][1,3,2]ジオキサホスホシン

【0083】30mmφの一軸押出機を用い、上記配合物を250℃で熔融混練してペレット化した。得られたペレットをラボプラストミルを用いて、窒素雰囲気下、240℃、100rpmで混練し、架橋によるトルク値が最大となる時間(ゲルビルドアップタイム、分)を測定して、結果

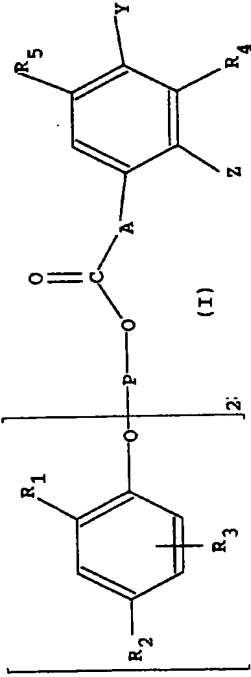
を表2に示した。ゲルビルドアップタイムが長い程、混練時の架橋が抑制され、加工安定性に優れることを意味する。また耐ブリード試験は、上記配合において、ハイドロタルサイトの代わりにステアリン酸カルシウム 0.1重量部を用い、供試化合物を0.5重量部に代えた配合物を、30mmφの一軸押出機を用いて250℃で熔融混練してペレット化した。得られたペレットをラボプラストミルを用いて、230℃、10rpmで5分間混練した後、250℃でプレス成形して厚さ1mmのシートを作成してグロス値を測定した。グロス値より以下のように判定した。

グロス値	耐ブリード性
70以上	◎(優)
50以上70未満	○(良)
30以上50未満	△(やや不良)
30未満	×(不良)

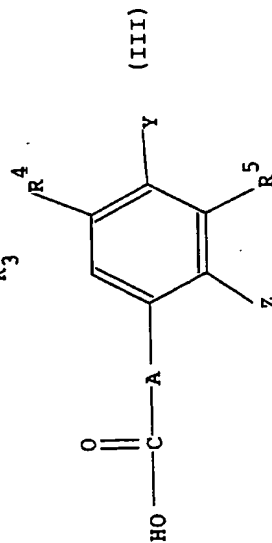
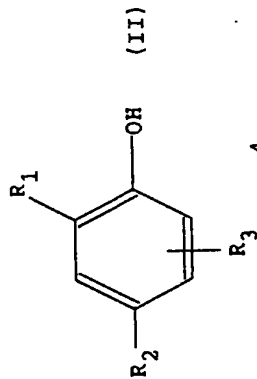
【0084】

【表2】

	実 施 例			比 較 例	
	1	2	3	1	2
供試化合物	化-1	化-2	化-3	—	P-1
加工安定性	18.0	17.5	17.5	5.0	16.5
	◎	◎	◎	—	△

<p>98-328468/29 A17 E11 SUMO 96.08.30 SUMITOMO CHEM CO LTD *JP 10120691-A 96.08.30 96JP-230556 (98.05.12) C07F 9/145, C08K 5/526, C08L 23/00, 101/00, C09K 15/32 Phosphites useful as antioxidants for organic materials - consisting e.g. of 3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionylbis(2,4- butylphenyl) phosphite C98-101233 Addnl. Data: 97.06.11 97JP-153495</p>	<p>A(4-G1B, 8-A4, 8-A6) E(5-G8)</p> <p>R₁, R₂, R₄, R₅ = H, 1-8C alkyl, 5-8C cycloalkyl, 6-12C alkylcycloalkyl, 7-12C aralkyl or phenyl; R₃ = H or 1-8C alkyl; A = single bond or 1-8C alkylene; Y, Z = OH, 1-8C alkoxy or 7-12C aralkyloxy and other is H or 1-8C alkyl.</p> <p>Also claimed is a stabilizer for organic materials comprising (I) as an effective component. Preferably the organic material is polyolefin.</p>
<p>Phosphites of formula (I) are new.</p>  <p>(I)</p>	<p>ADVANTAGE (I) are excellent in anti-bleeding and organic materials containing (I) are stable against thermal and oxidative degradations.</p> <p>PREPARATION (I) are prepared by reacting a phenol of formula (II) with phosphorus halide and a carboxylic acid of formula (III).</p>

JP 10120691-A+



EXAMPLE

A mixt. of 2,4-di-t-butylphenol (14.9g) and toluene (150ml) under N₂ was added with PCI₃ (4.9g) and triethylamine (7.7g) and kept at

80 deg C for 4hr. The mixt. was cooled to room temp., added with toluene (50ml), 3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionic acid (10.0g) and triethylamine (3.8g). The mixt. was kept at 80 deg C for 7 hours, cooled and filtered. The filtrate was concentrated and the residue was silica gel chromatographed to give 3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionylbis(2,4-t-butylphenyl) phosphite (9.3g) as a colourless oil.

(CM)

(16pp085DwgNo.0/0)

JP 10120691-A

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)